МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Заведующий кафедрой
к.т.н., доцент
_____ Г. Н. Шигабаева
10.07.2021 2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистерская диссертация

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ ОЗЁР СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

04.04.01 Химия
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
студентка 2 курса
очной формы обучения _____ Естремская Софья Дмитриевна

Научный руководитель
к. т. н., доцент кафедры органической и экологической химии _____ Шигабаева Гульнара Нургаллаевна

Рецензент
к. х. н., доцент кафедры неорганической и физической химии _____ Турнаев Валентин Александрович

Тюмень
2021

Оглавление

Введение 4

Глава 1. Литературный обзор 7

1.1. Тяжелые металлы в природных водных объектах 7

1.1.1. Общая характеристика 7

1.1.2. Классификация Гольдшмидта 10

1.1.3. Формы накопления микроэлементов в почвах 13

1.1.4. Металлы 15

1.1.5. Источники загрязнения 21

1.1.6. Процессы аккумуляции и выноса в водной среде 21

1.2. Донные отложения 22

1.2.1. Общая характеристика 22

1.2.2. Размер частиц 23

1.2.3. Формирование донных отложений 24

1.2.4. Равновесные процессы в системе вода-дно. Миграция тяжелых металлов между фазами 30

1.3. Химический анализ. Метод ВПЭ 34

1.3.1. Обменная фракция 37

1.3.2. Водорастворимая фракция. 37

1.3.3. Кислоторастворимая фракция. 38

1.3.4. Легко восстанавливаемая фракция. 38

1.3.5. Легко окисляемая фракция. 39

1.3.6. Остаточная фракция. 39

Глава 2. Экспериментальная часть .....

2.1 Аппаратура .....

2.3.1. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии (М-МВИ-80-2008) .....

2.3.2. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. (ПНД Ф 16.1:2:2:2:3.48-06. МУ 31-11/05.).....

2.3.3. Методика выполнения измерений содержания ртути в твердых объектах методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (метод "холодного пара") (ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98).....

Глава 3. Результаты эксперимента и их обсуждение .....

3.1. Тазовский полуостров .....

3.1.1. Характеристика проб.....

3.1.2. Результаты анализа.....

3.1.3. Корреляционный анализ .....

3.1.4. Факторный анализ .....

3.2. Сургутский район .....

3.2.1. Характеристика проб.....

3.2.2. Результаты анализа.....

3.2.3. Корреляционный анализ .....

3.2.4. Факторный анализ .....

3.3. Район города Нижневартовска .....

3.3.1. Характеристика проб.....

3.3.3. Корреляционный анализ .....

3.3.4. Факторный анализ .....

Выводы: .....

Список литературы .....

Приложение .....

Введение

Свойственные тяжелым металлам накопление и биотоксичность широко описаны в литературе в связи с большим интересом к их изучению для экологических и химических наук и всенарастающей агрегацией этих элементов природными объектами, а также сопутствующим накопительным загрязняющим воздействием на окружающую среду. Многочисленные тяжелые металлы являются неизбежной частью техногенных отходов, сопутствующим компонентом выбросов в атмосферу и сточных вод, которые активно накапливаются в почвах, водных объектах, а затем в живых организмах без рассеивания до незначительных концентраций в результате диссипации в среде.

В данном случае изучение накопления тяжелых металлов водными объектами представляет особый научный интерес, поскольку последние представляют собой сложные биохимические системы, способные к самоочищению, биообработке и саморегуляции, что позволяет компенсировать токсическое воздействие загрязняющих веществ извне и рассматривать процесс в целом. В то же время озера со стоячей водой на практике кажутся более удобным объектом изучения, чем реки, в которых возможен перенос вещества потоками, и поэтому концентрации поллютантов нестабильны и могут быть временными. Хорошо известно, что тяжелые металлы накапливаются в водах и почве в различных формах, а именно: подвижные или нестабильные, растворимые или осажденные, поэтому особое внимание также необходимо уделять конкретной форме накопления поллютантов в водоеме, возможности миграции между ними с учетом их биодоступности и, как следствие, потенциального вреда для живых организмов.

Исходя из этого, конечная токсичность тяжелых металлов является результатом совокупного влияния таких факторов, как общее содержание поллютанта в резервуаре, форма его присутствия в окружающей среде, а также возможность миграции между различными формами проявления, от менее

подвижных (биодоступных) к более и наоборот. Учитывая это, экологические работы такого плана позволяют не только проводить плановый мониторинг соответствия проб окружающей среды нормативным документам в области санитарно-гигиенического законодательства путем прямого численного сравнения содержания поллютантов с формально допустимыми, но и позволяет анализировать исходные водные объекты на наличие потенциальных угроз гидро- и биосферам, изучать причины накопления в них загрязняющих веществ. Воздействуя на массив результатов анализа методами математико-статистической обработки и применив к этому теоретические положения геохимии, можно сделать некоторые предположения о причинах загрязнения и выявить закономерности их накопления.

Так, цель настоящей работы можно сформулировать следующим образом: на основе количественного анализа содержания тяжелых металлов в образцах донных отложений оценить степень антропогенного влияния на исследованные озёра Тазовского, Сургутского и Нижневартовского районов, попутно оценивая экологическое состояние водоёмов.

Для достижения цели были поставлены задачи:

1. Осуществить количественный химический анализ проб донных отложений на содержание ряда тяжёлых металлов в кислоторастворимой и подвижной формах, ртути – в валовой), применяя методы атомно-абсорбционной спектроскопии и инверсионной вольтамперометрии.
2. Провести сопоставление результатов анализа со значениями, регламентированными нормативными документами (ОДК/ПДК), а также с кларками элементов; для объектов, отобранных вблизи предпретиятий нефтедобычи в Сургутском районе, сопоставить полученные концентрации с содержаниями тяжелых металлов в озёрах, принятых как фоновые.
3. По результатам факторного и корреляционного анализа результатов в сопоставлении полученного распределения с классификацией

Гольдшмидта предположить или опровергнуть наличие техногенного загрязнения объектов исследования.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Тяжелые металлы в природных водных объектах

1.1.1. Общая характеристика

Тяжелые металлы обычно определяются как металлы с относительно высокой плотностью атомным весом или атомным номером. Для них большинства из них характерна высокая токсичность, неспособность диссипировать в среде и лишь миграция между различными формами, что позволяет говорить об этих элементах как об одном из основных загрязнителей экосистем. Предельная опасность каждого изучаемого металла в данном случае определяется конкретной формой пребывания в окружающей среде. Таким образом, основные биогеохимические свойства некоторых элементов можно представить в виде приведенной ниже таблицы 1.

Таблица 1. Основные биогеохимические свойства некоторых металлов [1][2]

В – высокая, У – умеренная, Н – низкая.

Свойства	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	У	У	У	У	В	В	В
Канцерогенность	В	В	В	В	В	В	В
Обогащение глобальных аэрозолей	Н	Н	В	В	В	В	В
Минеральная форма распространения	В	Н	Н	Н	В	В	В
Органическая форма распространения	Н	Н	У	У	В	В	В
Подвижность	Н	Н	У	У	В	В	В
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	У	В	В	В
Эффективность к накоплению	У	У	В	В	В	В	В
Комплексообразующая способность	Н	Н	В	В	У	У	Н
Склонность к гидролизу	Н	У	В	В	У	У	У
Растворимость	Н	Н	В	В	В	В	В
Время жизни	В	В	В	В	Н	Н	Н

Судя по таблице 1, для подавляющего большинства тяжелых металлов, рассматриваемых в природных средах, важны высокая биохимическая активность, биоконцентрация, высокая эффективность накопления, а также высокая растворимость и длительная жизнь загрязнителя в окружающей среде. Безусловно, все это существенно влияет на конечное экологическое состояние водоема, так как высокая реактивность токсичных элементов дает им возможность контактировать с живой материей и приводит к ухудшению экологического состояния природного объекта. Индивидуальность степени биохимической реактивности каждого конкретного элемента в данном случае благоприятствует определенному пути его накопления и может проявляться в конкуренции с другими металлами в процессах связывания и комплексообразования белковыми молекулами.

Биодоступность или подвижность конкретного элемента определяется специфической формой его присутствия в окружающей среде и состоит из процессов его перехода в живые организмы или, наоборот, связывания, выделения металла с веществами, недоступными биоте. Очевидно, химически и биомобильные формы оказываются самыми токсичными из имеющихся, поскольку способны мигрировать друг в друга с переносом материи, в том числе и под влиянием естественных процессов. Иллюстрируя вышеописанное, предложим здесь схему, классифицирующую формы содержания природных металлов в природных объектах, которую предложили Линник и Набиванец [3] :

Рис. 1 Формы миграции металлов в природных водах

Сорбция тяжелых металлов на коллоидных и твердых частях среды наиболее длительна, в сольватированном виде элементы при этом находятся в течение ограниченного времени, быстро сорбируются на материнских породах и частично поглощаются биотой. Традиционно принято различать следующие формы тяжелых металлов в водных системах, которые отличаются способностью к миграции и биодоступностью: [3], [4]:

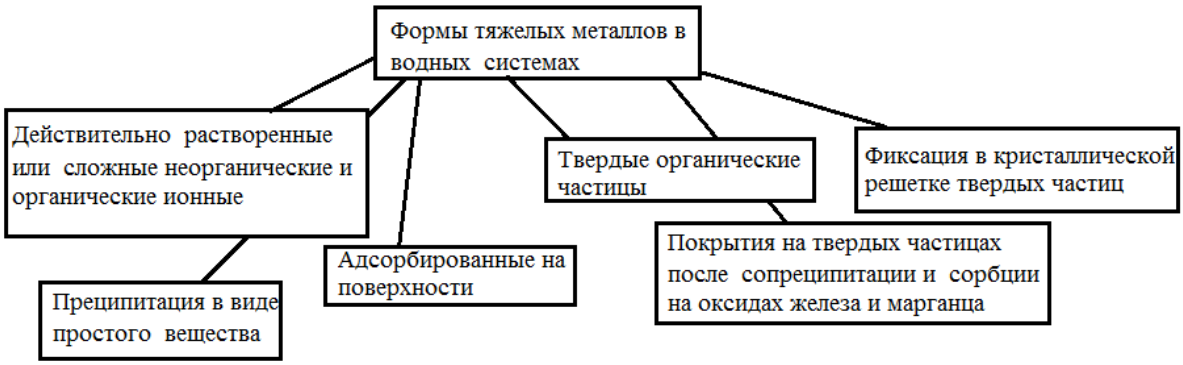

Рис. 2 Формы тяжелых металлов в водных системах

Распределение преобладающих форм тяжёлых металлов в системе непостоянно и отличается от системы к системе ввиду большой зависимости от самой естественной среды [3], [5] (геохимический тип вод, кислотно-основные характеристики вод, почв и водоемов в целом, тип почв и т. д.). Свободные или акватированные ионы в основном присутствуют в кислых и нейтральных водах, гидрокомплексы, карбонаты и органические комплексы - в щелочной и основной среде. В этом случае принято в числе других называть нитраты, хлориды, сульфаты и органические комплексы анионов водорастворимых форм.

1.1.2. Классификация Гольдшмидта

В настоящее время наиболее широко используется самая первая геохимическая классификация химических элементов, предложенная В. М. Гольдшмидтом в 1923 году [6]. В её основе – электронная структура атомов, их характеристики, такие как объем, магнитизм, устойчивость соединений с кислородом и серой, мышьяку и другим элементам. Здесь оговорены четыре группы элементов, хотя, впрочем, есть и такие, которые характеризуются определенным химическим плюрализмом и особенностями различных групп, то есть способностью образовывать соединения с кислородом, серой или другими элементами. Например, железо и платина, как правило, проявляют литофильные, халькофильные и сидерофильные свойства в то же время, олово, свинец и висмут ведут себя одновременно как халькофильные и литофильные,

фосфор и марганец ведут себя как литофильные и сидерофильные одновременно.

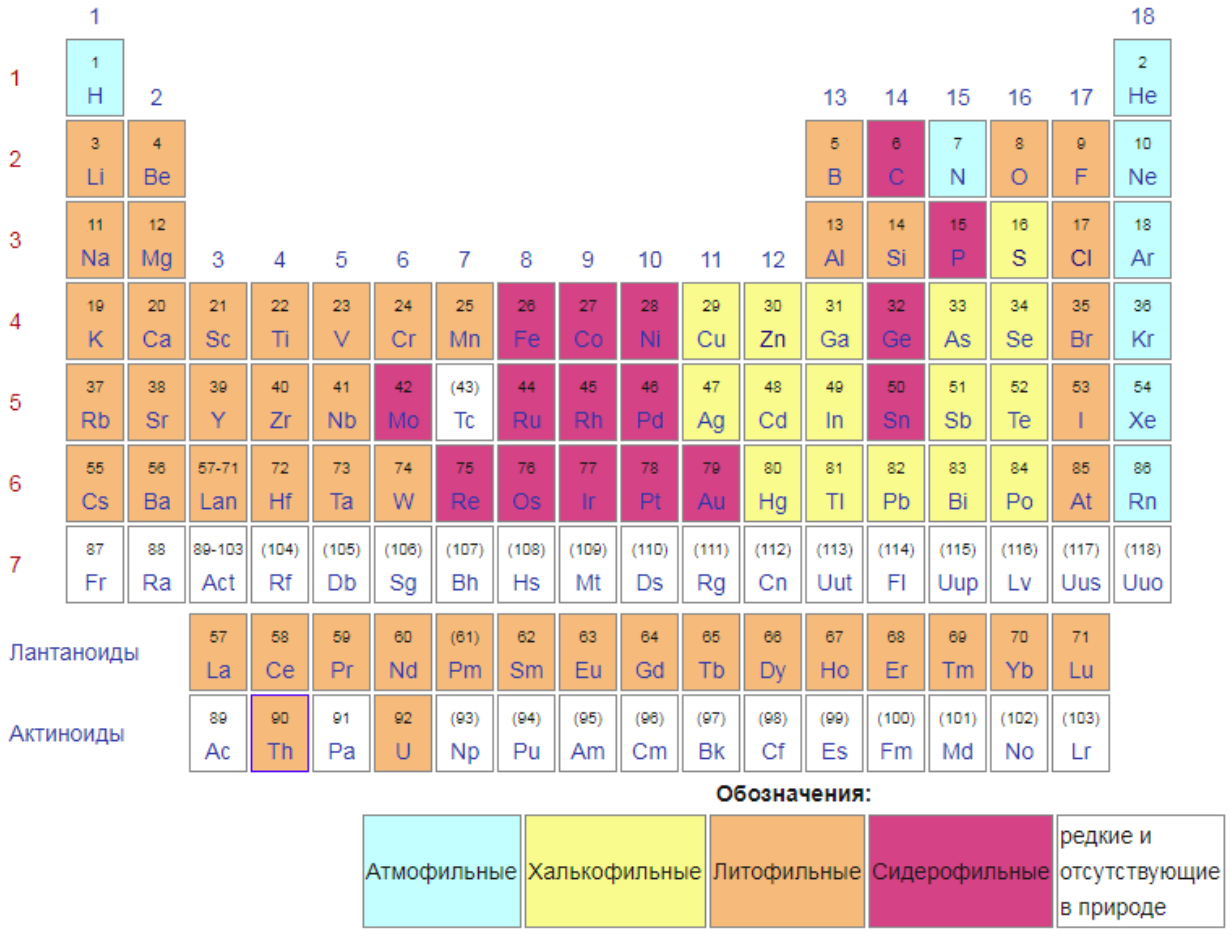

Рис. 3. Классификация Гольдмшидта в периодической системе [7]

1.1.2.1. Сидерофильные элементы

Сидерофильная группа элементов состоит из семейства железа и семейства платины, а также молибдена и рения, всего в неё входят 11 элементов. Каждый обладает характерной способностью к формированию переходных ионов 9-17 электронной конфигурации на внешнем слое [6]. Природным источником таких элементов выступают простые вещества (металлы находятся в элементарном состоянии), они проявляют сродство к кислороду, образуя с ним связи ионного типа, и к сере, связываясь с ней уже ковалентно. Сидерофильные элементы ферромагнитны и парамагнитны [8].

1.1.2.2. Литофильные элементы

Самая многочисленная из групп - литофильная группа (до 54 элементов, то есть более половины элементов, найденных в природе) включает в себя все породообразующие элементы с достроенной электронной оболочкой инертного газа (2 и 8 электронов на ВЭУ) [6], включая щелочные и щелочноземельные металлы, лантаниды и актиниды и некоторые неметаллы. Элементы литофильной группы проявляют сродство к кислороду, соединяясь ионными связями [7], и образуют преимущественно кислородсодержащие соединения, что наиболее поразительно для элементов, образующих породы и почвы. Из оксидов до простых веществ их химическое восстановление затруднено. Элементы литофильной группы являются парамагнитными [8] и сосредоточены в мантии и земной коре, которые на 95% состоят из соединений атомов этой группы.

1.1.2.3. Халькофильные элементы

Внешний 18-ти электронный уровень элемента позволяет отнести его к халькофильной группе[6]. Элементы этой подгруппы отличаются высоким химическим сродством к сере и другим элементам шестой группы главной подгруппы (кроме кислорода) - к селену, теллуру и другим. Атомы элементов халькофильной подвержены образованию ковалентных связей [7], связываясь с сульфидами, селенидами, теллуридами, они обладают диамагнитными свойствами [8] и могут проявляться в природе в элементарной форме (в виде самородков).

1.1.2.4. Атмофильные элементы

Атмофильными называют восемь элементов, входящих в состав атмосферы, образующих её газы, т.е. различные инертные элементы, характеризующиеся низкой химической активностью [6]. Среди них все благородные газы, азот, водород. Атмофильные элементы диамагнитны [8].

1.1.3. Формы накопления микроэлементов в почвах

В агрохимических науках выделяют значительное количество типов почв [9], [10], деля их по редокс-потенциалу, реактивности, а также вытекающим из вышеописанного методам фиксации тяжелых металлов средой, влияющим на потенциальную подвижность итоговых форм элементов в окружающей среде. При техногенном загрязнении почв поглощение микроэлементов существенно зависит от механического состава [9], особенностей реакций почвы и водного режима.

Результативность накопления тяжелых металлов окружающей средой обусловлена нахождением в ней гумуса и карбонатов. Известно изрядно вероятных методов накопления металлов почвами: в виде изоморфной смеси в кристаллической сетке минералов, в виде соли и окиси, в составе разнообразных органических веществ, и в ионообменной и растворимой форме. Окислительно-восстановительные условия (редокс-потенциал) во многом определяет действие ядовитых веществ в системе и их потенциальную опасность. В наибольшей степени такое свойственно для элементов изменчивой валентности - марганца, кобальта и т.п. Сходное веское действие на состояние естесственного объекта и миграцию металлов между их формами залегания способна оказывать его кислотность (pH), содержание углекислого газа и органического вещества. Например, вследствие окисления окисления марганца происходит его седиментация, в то время как миграция хрома и ванадия значительно повышается за счёт их окисления путем солюбилизации и последующего приобретения подвижности. [9], [11].

Гуминовые вещества и органические кислоты [10] (фульво-, муравьиная, лимонная, щавелевая и др.) – одни из сильнейших природных комплексантов, которые формируют с металлами одновременно и растворимые формы, и осажденные, из-за чего складывается в конченом счёте результативная подвижность тяжёлых металлов в среде. Фульвокислоты при этом связывают

металлы в комплексы хелатного типа, хорошо растворимые в широком интервале pH от 3 до 7 единиц, а гуминовые кислоты склонны к накоплению поллютантов, закрепляют их в сравнительно инертной осаждённой органической части грунта, которая не подвергается выщелачиванию при подкислении. При этом органическое вещество почвы способствует миграции растворимых форм в нижние слои почвы в виде низкомолекулярных комплексов, что снижает их токсичность. Таким образом, органическое вещество почвы имеет большое значение и влияет на состояние окружающей среды, проявляя химическую двойственность, а именно: способность как повысиить потенциальную токсичность загрязняющих веществ, так и изолировать их [11]. Примерами таких процессов могут служить снижение подвижности форм молибдена и его токсичности при подкислении почвы, а также последующее повышение подвижности многих других металлов (меди, марганца, цинка, кобальта). Важно также отметить, что галогены также зависят от кислотности среды, и когда значение pH отклоняется от нейтрального, наблюдается их миграция. Известно, что карбонатные породы способны растворяться, когда среда поглощает углекислый газ, понижая pH системы до кислого, что повышает подвижность форм марганца, никеля и бария.

Смещение равновесия между содержаниями элемента в твердой и жидкой фазах тесно связано с подвижностью форм накопления металлов средой [12]. Наименее токсичной и наиболее стабильной является осажденная форма, в которой металл прочно связывается с частицами почвы, нерастворим и химически инертен, а водорастворимая форма имеет максимальную подвижность и поэтому опасна.

Трансформация форм залегания кадмия и цинка с переходом в водорастворимые соединения через процессы сольватации способна выступить хорошей иллюстрации миграционной способности. Её протекание вызвано высокой термодинамической нестабильностью техногенных соединений этих

элементов, при которой они попадают в окружающую среду. [13]. Высокая подвижность образующихся форм оказывает явное негативное влияние на экологическое состояние природных систем в связи с особой токсичностью этих элементов и их высокой доступностью для биоты. Последующие превращения цинка и кадмия происходят в соответствии с обратимыми процессами почвенного раствора и его абсорбирующего комплекса, что приводит к образованию стабильных отложений малорастворимых солей или переносу элементов в растения и другие организмы.

1.1.4. Металлы

1.1.4.1. Медь

Из литературных источников [10], [14] известно, что медь встречается в большем количестве в основных и средних породах, в карбонатных породах она оседает в меньшей степени. Геологическая наука различает множество медных минералов, большинство из которых представлены первичными сульфидами, простыми и сложными, способными выделять ионы меди при солюбилизации в кислой среде и выветривании, поэтому металл считается одним из наиболее подвижных в гипергенных процессах [12]. Медь высоко реакционноспособна в отношении минеральных и органических компонент, а в почвенных профилях неактивна, склонна к соаждению в виде сульфидов, карбонатов и гидроксидов.

Несмотря на гораздо большую информативность содержаний растворимых форм поллютантов в среде, при анализе загрязненности почв чаще пользуются валовыми содержаниями элементов. Так, валовое содержание меди колеблется в районе 6—60 мг/кг, с максимумом в почвах ферраллитного типа. Наименьшее содержание меди обнаружено в песках и в грунтах с большим содержанием органического вещества [14]. Результат крупномасштабных исследований почв США на содержание тяжелых металлов показал, что начальное состояние распределения меди в почвах определяется так называемым материнским материалом и процессами почвообразования [6]. Этот

элемент характеризуется распределением преимущественно в верхних горизонтах, благодаря чему медь активно участвует в процессах биоаккумуляции и сопутствующей интоксикации почвы.

В своих подвижных формах медь представляет собой преимущественно двухвалентный катион, в обменных - часть вкраплений органической и неорганической компоненты грунта. На процессы фиксации и высвобождения элемента из породы сильно влияют такие физико-химические явления, как адсорбция, окклюзия, сопроципитация, комплексообразование и другие. Медь характеризуется сильной склонностью закрепляться на почвенных минералах, достигая значений 0,001-1 мкмоль/г или 30-1000 мкмоль/дм3. Как часть минералов оксидов железа и марганца, а также аморфных гидроксидов железа и алюминия, различных глинистых минералов [14] медь связывается в гематиты, гетиты и бернесситы. Благодаря окклюзии элемент способен к неспецифической аккумуляции, сопреципитации и замещению в кристаллической решетке. Хемосорбция приводит к формированию наиболее устойчивых недиффузных устойчивых фракций меди, которые чаще всего - минеральные структуры гидроксидов алюминия и железа, карбонатов, фосфатов и силикатов почвенной глины. [15].

Медь обладает большим сродством к органическим компонентам почвы и связана ею в комплексы различных солубилизаций, на содержание которых влияет содержание гуминовой и фульвовой кислот с функциональными кислородными группами в почве. При максимуме хемосорбции накапливается до 160 мг меди на один грамм гуминовой кислоты [18].

Другой способ закрепления меди в почве -микробиологический [17], где на содержание а в биомассе влияют многие биологические факторы, например свойства почвы, время года, от этого концентрация этих форм сильно варьируется. Содержание меди, как наиболее подвижного из тяжёлых металлов, варьируется в почвенных растворах в пределах от 3 до 135 мкг/л в зависимости

от экстрагента и типа почвы [5]. Преобладающими формами при этом называют продукты гидролиза CuOH+ и $Cu2(OH)_2^{2+}$, оксикомплексы и преобладающие в широком диапазоне pH хелатные органические комплексы (около 80%).

1.1.4.2. Хром

Большая часть хрома содержится в ультраосновных и основных горных породах. В кислых и осадочных почвах элемент практически не откладывается (5—120 мг/кг в общем случае). Максимально его отложение на глинистых почвах [15].

В природе преобладает форма трехвалентного катиона хрома, он стабилен даже в сильнокислой среде, вплоть до pH=5,5 по причине преципитации, либо элемент обнаруживают в составе минералов. Шестивалентный хром изрядно реакционноспособен, его легко мобилизовать в кислых и щелочных средах. Окислительно-восстановительный потенциал среды тоже существенно влияет на процессы мобилизации металла. Глинистые породы поглощают хром различными способами, в зависимости от водородного показателя окружающей среды, кроме того, в более кислых почвах содержание шестивалентных форм металлавыше, в основных отмечают преобладание трёхвалентных. Сорбция органическим веществом, в свою очередь, в большей степени зависит от окислительно-восстановительных процессов в окружающей среде [14]. Поведение хрома в почвах в значительной степени зависит от растворимости его соединений, которая зависит от валентности, которая определяет способность форм вступать во множественные редокс-реакции, окисляясь соединениями марганца и принимая электроны от органического вещества почвы. [12], [17].

Материнская порода почвы определяет содержание металла в горизонте. Таким образом, в основных и вулканических породах хрома накапливается гораздо больше, чем в песках и гистозелях. В поверхностном слое общее содержание хрома составляет около 54-65 мг/кг [15]. Растения проявляют высокое сродство к хрому, интенсивно поглощая его из почв, хотя элемент и

не оказывает положительного воздействия на живые организмы и больше вреден. Антропогенные источники и сточные воды поставляют хром в поверхностный слой почв, где и происходит его аккумуляция. Седиментация известкованием, а также присутствие фосфора и органических веществ значительно снижают конечную токсичность хрома в горизонтах [5].

1.1.4.3. Никель, кобальт, железо

Сидерофильные никель, кобальт и железо почва аккумулирует схоже: больше всего накапливается в ультраосновных породах, меньше – в осадочных, наименее – в гранитах [15]. Охарактеризуем всю группу элементов далее на примере никеля.

Глинистые и суглинистые почвы наиболее подвержены накоплению никеля, а песчаные почвы наименее подвержены накоплению никеля. Значительное количество металла также содержится в почвах с высоким содержанием органики, в основных и вулканических породах. Высокорастворимые органические комплексы никеля обнаружены в серпентинитовых торфяных почвах. Считается, что этот металл относительно широко распространен в почвах засушливых и полузасушливых регионов. Общее среднее значение для почв мира оценивается в 20 мкг / кг [15], [16].

В качестве сидерофильного элемента с высоким сродством к сере никель осаждается в виде сульфидов и арсенидов, заменяет железо сходным химическим поведением в соединениях железо-магний, а также может быть связан с сегрегацией сернистых тел [11], карбонатов, фосфатов, силикатов. Элемент может осаждаться оксидами железа и марганца и выбрасываться в окружающую среду при выветривании.

Большая способность двухвалентных ионов элементов сидерофильной группы и, в частности, никеля мигрировать в широком диапазоне [16] обусловлена их стабильностью в водных растворах. Никель также присутствует

в больших количествах в угле и нефти, что означает, что он хорошо связывается органическим веществом почвы. В отличие от кобальта, который ведет себя аналогичным образом, связывание никеля с оксидами марганца и железа сильнее, что затрудняет извлечение элемента. [14].

В химической литературе можно найти ссылки на то, что никель, связанный с оксидами железа и марганца, более доступен, чем закреплённый в органических формах, чаще всего в хелатированных формах, на верхних горизонтах почвы. Исходя из этого, следует считать, что распределение форм этого металла определяет тип почвы, под которым понимают содержание органического компонента почвы, аморфных оксидов и глины [11]. Хотя никель и проявляет высокую склонность к органическому веществу почвы (органическим лигандам) и комплексам хелатного типа, в зависимости от кислотности среды встречаются также другие его формы: Ni^{2+}, $NiOH^{+}$, $Ni(OH)_2$ и $Ni(OH)_3^{-}$. Содержание никеля в генерирующих породах, процессы образования почвы и загрязнение обуславливают его дальнейшее распределение в горизонте.

Источниками антропогенного загрязнения никеля могут быть топливо (нефть, газ), сельское хозяйство (удобрения) и промышленность через сточные воды, в которых металл представлен в виде легкодоступных органических хелатных комплексов со значительной токсичностью. [5], [9].

1.1.4.4. Свинец

Среднее содержание свинца в почвах составляет от 3 до 189 мг/кг [15], [16]. Наиболее часто свинец залегает в виде минерала галенита (PbS), в грунте - как двухзарядный катион [9], анионная форма которого может быть различной и склонна меняться в результате процессов окисления или выветривания. Ввиду высокого сходства химического поведения двухзарядного катиона свинца и катионов щелочноземельных металлов, свинец способен вытеснять другие двухвалентные катионы в минералах и конкурировать с ними в процессах сорбции.

Свинец является наиболее подвижным из тяжелых металлов. Наиболее часто связан с органическим веществом, глинистыми минералами, оксидом марганца, гидроксидами железа и алюминия. В слабощелочных средах замечено образование гидроксидов, фосфатов, карбонатов и металлоорганики.

Многие районы страдают в результате широкого использования свинца в промышленности и других сферах деятельности человека, и в результате верхний горизонт почвы часто необратимо загрязнен этим элементом [14]. Почвы считаются токсичными при содержании свинца около 100-500 мг/кг.

1.1.4.5. Кадмий

Подвижность кадмия максимальна в кислой среде, где его преобладающей формой является основная природная форма двухвалентного катиона, устойчивая в течение длительного времени. Однако металл также может присутствовать в виде некоторых комплексных ионов: ($CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2}$) и хелатироваться органическими лигандами [13], содержание и окислительно–восстановительного потенциала. Сильноокислительные условия среды вынуждают кадмий образовывать минералы, биогенные соединения или осаждаться в виде фосфатов [5], [14].

Содержание кадмия существенно зависит от материнской породы. В среднем его содержится от 0,07 до 1,1 мг/кг [15], при этом отмечают, что содержание кадмия выше 0,5 мг/кг является индикатором антропогенного загрязнения.

Больше всего кадмия накапливается в глинистых породах, что существенно зависит от водородного потенциала системы. Значения pH, близкие к 5, переводят кадмий в наиболее подвижные формы, а слабощелочная среда элемент превращает в инертный по причине слабой ионообменной способности гидроксокомплекса CdOH+ [11].

Кадмий не аккумулируется в верхних горизонтах почв, он мигрирует вниз по почвенному профилю, поэтому на наличие существенной антропогенной нагрузки может указать высокое содержание элемента в верхних горизонтах грунта. Повышение значения pH и катионообменной емкости почв помогает сократить токсичность кадмия в почвах [5].

1.1.5. Источники загрязнения

Источники поступления тяжёлых металлов в окружающую среду делят на естественные и техногенные [19], [20]. Естественными считают вулканические извержения и кислотные осадки, в результате которых происходит вымывание металлов из почв. Антропогенные источники более вредны и загрязняют окружающую среду в больших количествах, т.к. в результате деятельности человека в природу попадает большая масса токсинов [21]. Промышленное сырьё и, как следствие, сопутствующие отходы содержат большое количество тяжёлых металлов, поэтому сточные воды предприятий, стоки ливневой канализации, аэрозольные выбросы и гальванические ванны неизбежно загрязняют ими окружающую среду. Основными источниками таких выбросов являются предприятия цветной металлургии и нефтепереработки, химической промышленности, а также транспорт. Среди побочных загрязнителей, пускай вклад этого источника меньше, чем вышеперечисленных, можно выделить горнодобывающую промышленность (благодаря коллекторно-дренажным и шахтным водам), помимо неё - свалки бытовых отходов и сельское хозяйство, которое применяет пестициды, гербициды и минеральные удобрения [19].

1.1.6. Процессы аккумуляции и выноса в водной среде

Результатом естественных процессов самоочищения водоёмов, куда металлы попадают первоочередно, является связывание металлов с органическими и неорганическими лигандами в различные аккумулированные формы [11], [12]. Свойства загрязнённой местности и источник выброса определяют первоначальную форму поллютанта в среде, дальнейшая же

аккумуляция и адсорбция тяжелых металлов твёрдыми частицами грунта осуществляется непосредственно в донных отложениях. Это происходит не только благодаря физически обусловленным процессам преципитации и диффузии в толще грунтов, но и под движением водных наносов и др. [22], [23], включая отмирание высшей водной растительности и гидробионтов [24] и прочие биологические процессы. Накопление металлов донными отложениями протекает одновременно и с поступлением, и с выщелачиванием их форм в водную среду. Инициация миграцию между твёрдой и жидкой фазами достигается посредством ветрового перемешивания фаз, результат которого - коагуляция твёрдых донных частиц в толщу воды и сопутствующая молекулярная и турбулентная диффузия. Последние во многом зависят от вида течений водоёма, условий проточности в придонном слое, а также других физико-химических процессов [20-24].

1.2. Донные отложения

1.2.1. Общая характеристика

Донные отложения по определению – осевшие и нанесённые под действием естественных и техногенных процессов в водоёме твёрдые частицы [25], индивидуальные для каждого объекта. Их формирование и состав зависят от географического положения объекта и большого числа прочих факторов (рельеф дна, гидродинамическая обстановка системы (волнения, приливы и отливы, поверхностные и глубинные течения), характер и состав поставляемого осадочного материала, биологическая продуктивность вод) и могут неравномерно распределяться между зонами водоёма..

Осадки классифицируют по типу происхождения на [3], [4], [26]:

Таблица 2. Классификация осадков в ДО

Виды осадков	Образование	Особенности, состав
Терригенные (литогенетические)	Эрозия почв и под воздействием выветривания основных пород (глинистые минералы, кварц и т. Д) из обломочного материала, поступающего с суши	Отложение в шельфе, континентальном склоне и у его подножья
Биогенные (органогенные)	В результате жизнедеятельности живых организмов	Карбонаты ($CaCO_3$) и кремнистые (аморфный кремнезем) породы
Полигенные	Смешанного генезиса	-
Хемогенные	Продукт реакций между минеральными компонентами системы, среди которых сульфиды и гидроксиды железа, марганца, алюминия и других элементов	

1.2.2. Размер частиц

Размер частиц анализируемой пробы во многом определяет выбор метода исследования грунтов. Твёрдые образцы, к которым также относят донные отложения, классифицируют на несколько фракций [27], [28]. Геологической службой США создана общепринятая классификация частиц донных отложений, основанная на размерах гранул, которую предложил Х. Гуй в 1969 г.:

Таблица 3. Классификация ДО по размеру составляющих их частиц [8]

Класс частиц	Размер частиц, мм
Валуны	>256
Большие булыжники	256-128
Маленькие булыжники	128-64
Очень грубозернистый гравий	64-32
Грубый гравий	32-16
Гравий средней крупности	16-8,0
Мелкий гравий	8,0-4,0
Очень мелкий гравий	4,0-2,0
Очень грубый песок	2,0-1,0
Крупный (грубый) песок	1,0-0,5
Среднезернистый песок	0,5-0,25
Мелкий песок	0,25-0,125
Очень тонкий (мелкий) песок	0,125-0,062
Грубый ил	0,062-0,031
Средний ил	0,031-0,016
Дисперсный (мелкий) ил	0,016-0,008
Очень мелкий ил	0,008-0,004
Крупнозернистая (грубая) глина	0,004-0,002
Среднезернистая глина	0,002-0,001
Тонкая глина	0,001-0,0005
Очень тонкая глина	0,0005-0,00024

По мнению Х. Гуйя, песковые, иловые и глинистые фракции размером менее 2 мм чаще всего формируют донные отложения природных водоёмов мира. А. Хоровитц отмечал, что частицы размерами не более 63 мкм. и 125 мкм. При этом наиболее интересны в химическом анализе.

1.2.3. Формирование донных отложений

Формирование донных наносов в самом водоёме и на его водосборной площади подвержено влиянию со стороны множества процессов, среди которых можно выделить климатические, гидрологические, механические, физические, химические, биологические и проч. Порядок протекания вышеназванных процессов следующий [29]: первоначально горные породы на водосборе подвергаются выветриванию, их вещество готовится к миграции, продукты выветривания переносятся (смываются, выдуваются) под действием

потоков талых и дождевых вод, ветра; далее происходит разделение фаз, при котором жидкая часть отделяется от твёрдой, и взвеси оседают, происходит их перемещение к водоёму, перемешивание материала среды, при котором он взаимодействует с составными частями почв и рыхлых образований, частично переоткладываясь; впоследствии органоминеральное вещество мигрирует в озеро и перераспределяется в нём, различными способами взаимодействует с водой и органическими составляющими. Далее комплексная смесь аллохтонных (привнесённых) и автохтонных (уже существовавших) веществ седиментируется согласно местным физико-химическим, гидродинамическим и гидробиологическим условиям, твёрдый материал в толще воды опускается на нижние горизонты за счёт наслаивания всё новых порций наносов. Последний шаг в этом процессе - превратить захороненный осадок в осадочную породу.

Ландшафт играет немаловажную роль в вышеназванных процессах. А.Г. Исаченко утверждает [30], что на интенсивность и особенности географических процессов (выветривания, почвообразования, стока, жизнедеятельности биоценозов и т. д.) оказывают влияние такие параметры, как количество тепла, света и активной влаги в системе. Климат – это соотношение таких параметров, выделяют четыре его типа, а именно: холодный аридный, холодный гумидный, жаркий аридный, жаркий гумидный. Ландшафты Западной Сибири богаты влагой, из-за чего их почвы относят к гумидному типу, как обладающие значительным избыточным увлажнением [29], [31]. По причине большого содержания влаги некоторые специфические свойства самой воды широко коррелируют чертами гумидных климатов [31]:

1. Вода обладает тякучестью, может перемещаться в ландшафтах под воздействием гравитационных сил, захватыая различные взвеси, в т.ч. по дну, естественным образом распределяя частицы по их размерам и массе.
2. Как полярное вещество, вода ‑ хороший растворитель, переводящий в жидкую фазу вещества различной природы, образуя истинные и коллоидные

растворы, открывая возможности протекания многочисленных химических и физико-химических процессов.

3. В воде обитает множество живых организмов, в т.ч. микроорганизмов, чья деятельность становится фактором протекания многих химико- и физико-биологических реакций и процессов, приводящих к образованию донных отложений.

Мобилизация водорастворимых частей почвогрунтов и их вынос из породы могут быть вызваны миграцией воды, причём органическая её составляющая способствует «подкислению» воды, то есть обогащению ландшафтов множеством органических веществ, часто имеющих кислую реакцию среды. Именно такие процессы являются причиной, почему pH гумидных ландшафтов низок, а содержание легкорастворимых солей относительно высоко. Процессы разрушения и выноса осадочного материала пород с водосборных площадей обладают стадийностью, что описывается в литературе с выдвижением некоторых предположений [29], [31]. Считается, что по мере протекания этих процессов происходит изменение водородного потенциала среды, причём порода растворяется на кислых этапах, а в слабощелочной среде металлы подвержены преципитации на частицы грунта. Миграционная способность отдельных тяжёлых металлов, хотя и подвержена влиянию природных условий на водосборе, строго индивидуальна, на неё оказывают влияние как собственная подвижность каждого конкретного элемента, так и склонность или сродство к различным по размеру и составу взвесям и фазам (твёрдой или жидкой). При благоприятных конечных гидродинамических условиях в водоёме осуществляется распределение и смешение мигрировавшего материала, вкупе с его дифференциацией и частичным химическим отложением через преципитат на дно в качестве труднорастворимых осадков. Одновременно протекает и механическая седиментация. Окислительно-восстановительный потенциал системы при этом существенно влияет на процессы сорбции и осаждения. По словам Н. М. Страхова [30], эти процессы также связаны с дисперсностью

частиц: сорбционная способность микроэлементов прямо пропорциональна уменьшению частиц породы и увеличению их общей суммы. Сорбируемость также повышает наличие в системе естественных коагулянтов, например, железа, марганца и органического вещества [4].

1.2.3.1. Факторы формирования состава ДО

Химические, физические и биологические факторы [31] (см. табл. 3) вкупе с природными условиями среды (рельеф, климат, pH, Eh) (рис. 3) существенно влияют на формирование химического состава донных отложений.

Таблица 4. Факторы формирования состава донных отложений

Физические	Химические	Биологические
гранулометрический состав, площадь поверхности, поверхностный заряд, емкость катионного обмена, плотность донных отложений и скелета частиц, слагающих их, их самих, водопроницаемость донных отложений.	адсорбция, комплекс образование, вовлечение внутрь минеральной решетки, диффузия, емкость катионного обмена	процессы аккумуляции элементов и веществ в результате жизнедеятельности гидробионтов, энзимы и энзимы, выделяемые гидробионтами

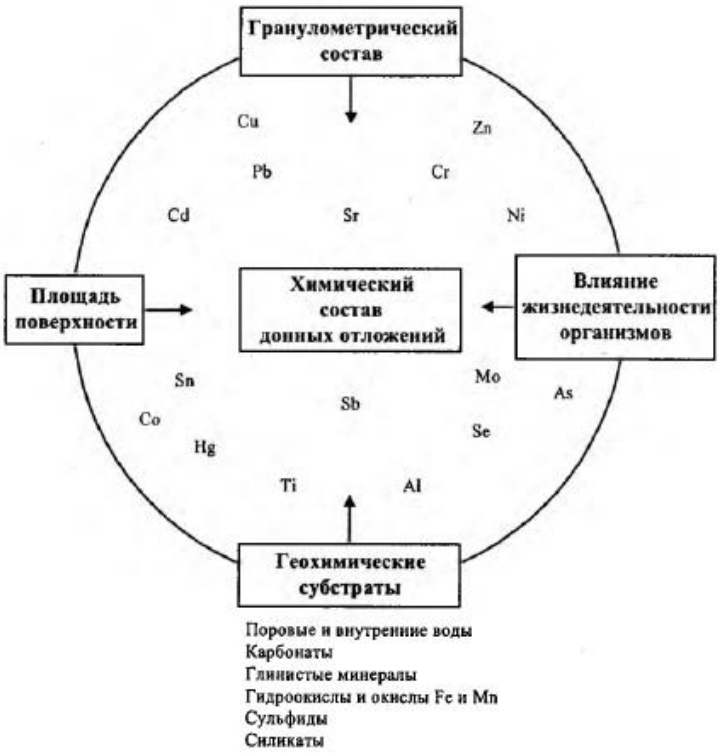

Рис. 4. Факторы формирования химического состава ДО озер

Гранулометрический состав среди фактором важен больше остальных. Наиболее наглядно взаимосвязь между физическими факторами и физико-химическими процессами может быть проиллюстрирована в табл. 4.

Таблица 5. Зависимость между факторами формирования ДО и процессами [31]

Физический фактор	Физико-химический процесс	Вещество
Гранулометрический состав	Адсорбция	Поровые и внутренние воды
Площадь поверхности	Осаждение	Карбонаты
Плотность скелета	Соосаждение	Глинистые минералы
Электрический заряд поверхности	Внедрение в кристаллическую решетку минералов	Окислы и гидроокислы Fe и Mn
	Емкость катионного обмена	Сульфиды
	Органо-металлические связи	Силикаты

Существует два способа, с помощью которых представляется возможным описание факторов формирования состава донных отложений.

Механистический способ определяет механизмы связывания металлов в отложениях, фазовый изучает места такого связывания [29].

Ёмкость катинонного обмена [31] – тоже немаловажный фактор, поскольку многие составляющие донных отложений имеют возможность выступать в роли катионитов, притягивать металлические ионы и в растворе замещать их другими. Для веществ, которые способны накапливать тяжёлые металлы, характерно в общем случае обладать рядом свойств, среди которых наиболее значимы термодинамическая нестабильность, аморфность или подходящая кристалличность, высокая емкость катионного обмена, высоко заряженная и достаточная площадь поверхности, малые размеры частиц. Под это описание подходят гидроокислы и окислы железа и марганца, различные органические материалы, глинистые минералы [12]. Ранжирование перечисленных веществ в порядке аккумулятивной способности – сложная научная задача, до сих пор не решённая в литературе, поскольку условия проведения анализа существенно различаются, однако наиболее сильно металлы накапливаются на окислах и гидроокислах железа и марганца, которые имеют ряд особенностей, позволяющих аккумулятивным процессам протекать эффективнее. Это их размеры микроскопического уровня, аморфность и выходящая из неё слабая степень кристаллизации, большая площадь поверхности, высокая емкость катионного обмена и высокий отрицательный заряд поверхности. Кроме того, подобные адсорберы склонны образовывать железо-марганцевые конкреции разных размеров.

Органический материал тоже способен связывать большие количества тяжелых металлов ввиду наличия нескольких характерных свойств [7], [8], [24]. И. Джонассон делил водное органическое вещество в зависимости от молекулярной массы на: гумины, гуминовые кислоты, фульвокислоты, желтые органические кислоты [18].

Биологические факторы – вызванные гидробионами и их энзимами сорбционно-аккумулирующие процессы. В большинстве случаев они направлены на выведение из биогеохимического цикла токсинов, привнесённых в среду, через седиментацию и последующее захоронение их в донных отложениях [31].

Подытоживая вышесказанное, приведём (табл. 5) некоторое ранжирование вклада различных факторов в процесс формирования донных отложений.

Таблица 6. Приоритет влияния физических и химических факторов формирования ДО [31]

Физические факторы	Химические факторы
Площадь поверхности	Аморфные окислы железа
Процентное содержание фракции < 63 мкм (илы и глины)	Общий органический материал (потери при прокаливании, ППП)
Процентное содержание фракции < 125 мкм (тонкозернистые пески, илы и глины)	Общее обменное железо
Средний гранулометрический состав	Другие органические материалы
	Реактивное железо
Процентное содержание глинистых минералов	Общий органический углерод
Процентное содержание фракции < 16 мкм (тонкозернистые илы и глины)	Общий обменный марганец
Процентное содержание фракции < 2 мкм (средние и более тонкие глины)	Окислы марганца

1.2.4. Равновесные процессы в системе вода-дно. Миграция тяжелых металлов между фазами.

Карбонатов, сульфаты и органических комплексы – осаные источники накопления ТМ в ДО. Подкисление среды, недостаток кислорода в среде и привнесение в жидкую фазу комплексообразователей способно привести к солюбилизацию таких форм с миграцией элементов в воды [4].

При поступлении в водную среду тяжелые металлы мигригуют по системе, чему способствует множество превращений: биологические, геологические, физические [22] и химические. По мере участия во всех этих многостадийных процессах металлы также находятся под влиянием многочисленных факторов среды, например сезонности, минерализации воды, температурного режима, содержания солюбилизированных газов, минерализации вод, температурного

режима (через повышение скоростей химических реакций и десорбции), водородного показателя и значения электрохимического потенциала системы. Процессы полимеризации, гидролиза и формирования комплексов различного состава, в свою очередь, завязаны на водородном и редокс потенциалах системы.

Итоговая структура соединений металла в среде зависит и от изначальной степени окисления элементиа, его природной способности к комплексообразованию [32], [33]. На рис.4 изображен пример миграции металлов, поступивших в водоём со стоками.

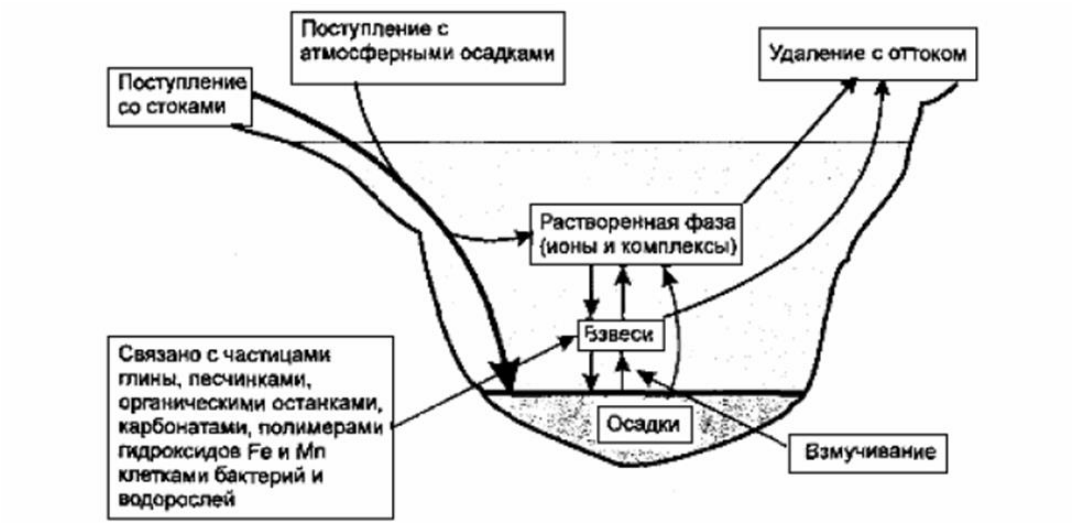

Рис. 5. Миграция ТМ в водоёме.

Общая подвижность металла – результат совместного действия на элемент кислотности среды и её окислительно-восстановительного потенциала [33]. Сезонность состояние системы по-разному отражается на содержании металла в системе. Наиболее склонны к осенней миграции в слабощелочной среде никель (lgКраспр= 4,02), свинец (lgКраспр= 3,76), цинк (lgКраспр= 3,60). Медь (lgКраспр= 3,36). Кадмий (lgКраспр= 3,38) характеризуются средними значениями миграции. Железо (lgКраспр= 2,82) мигрирует значительно слабее, что может объясняться его конкуренцией с другими элементами в процессах сорбции и десорбции.

Активный слой ила, который занимает верхний слой донных наносов, наиболее активен в процессах обмена вещества и массы. Его толщина колеблется в зависимости от свойств самих донных отложений в пределах 0-20 см. Состав этого слоя подвержен сезонным изменениям, связанным с окислительно-восстановительным потенциалом. Весной он окислительный, осень - восстановительный.

Процессы миграции металлов в средах находятся в большой зависимости от pH потому, что переход металла между разными формами существования есть реакция гидролиза. Исходя из этого, зная pH осаждения конкретного металла в виде гидроксида, становится возможен прогноз тенденции поведения его при попадании в водную экосистему [4], [33]. pH природных вод изменяется от 6,5 до 8,5. На это значение существенно влияет содержание угольной кислоты и её солей - карбонатов, т.е. устраняемой жесткости. По этой причине константы устойчивости (lgКуст) гидрокарбонатных и карбонатных комплексов металлов призваны демонстрировать отношение распределений форм тяжелых нахождения элементов между водной и донной фазами.

Таблица 6. Константы устойчивости комплексных соединений металлов в пресных водах [3], [33]

Форма металла	Металл, $\lg K_{уст}$					
	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Ni^{+2}	$Fe^{+2,+3}$	Pb^{+2}	Cd^{+2}
$[M^{+n}(HCO_3)_m]^{n-m}$	2,1	2,7	3,7	5,0	5,19	4,10
$[M(ФК)]^{+}$	5,36	8,40	7,18	7,15	6,50	4,70
$[M^{+n}(OH)_m]^{n-m}$	11,19	13,7	8,55	30,67	–	8,38

Примечание. ФК – фульвокислотный остаток; lgКуст - константа устойчивости; «–» – отсутствуют расчетные данные.

Гидролиз - и осаждение – прямые конкуренты процесса комплексообразования в естественной среде, так как связаны с выщелачиванием металлов и удерживанием их в водной фазе, в то время как формирование малорастворимых комплексов способствует преципитации на дно. В природных водах лигандами

для связывания металлов называют гидроксид-ионы, гидрокарбонат-ионы, хлориды, карбоксильные и аминогруппы гумусовых кислот в виде структур, представленных на рис. 5. Реже имеет место быть комплексообразование ароматическими и аминокислотами [18], [33].

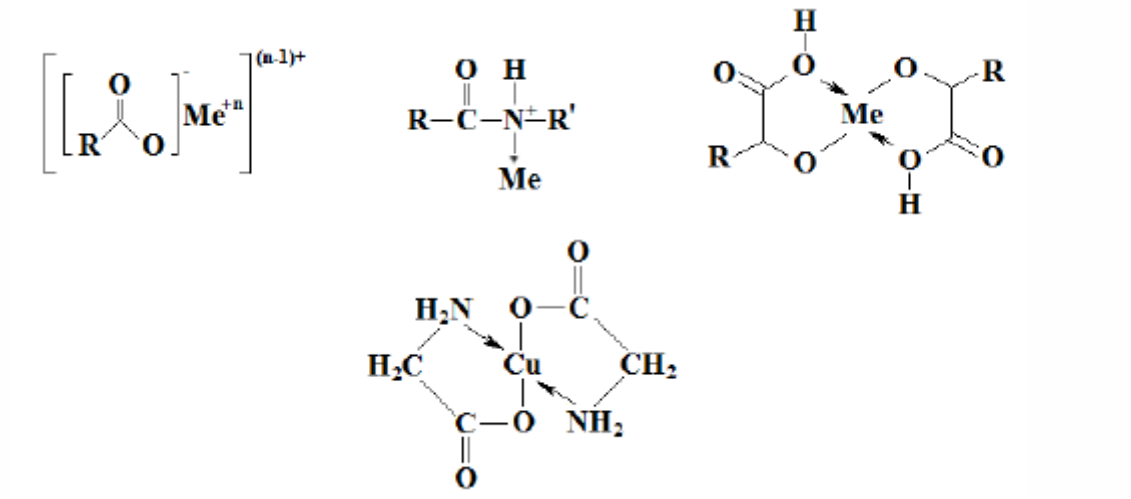

Рис. 5. Схема взаимодействия ионов металлов с карбоксильными и аминогруппами гумусовых кислот

Тяжелые металлы – отличные комплексообразователи. В зависимости от водородного показателя среды гидратированные их комплексы в водной среде ощепляют ионы водорода от координированных молекул воды: $[Fe(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$. Важно отметить, что в одной и той же среде поведение различных металлов при этом неодинаково, оно зависит от склонности конкретного металла к образованию гидратных, либо гуминовых и фульватных комплексов [12], [32]. Фульвокислоты обладают большим сродством к меди и никелю и переходят в гидроксокомплексы только при pH больше 8,0 единиц для меди и свыше 8,5 для никеля [33]. Медь также способна закрепляться на поверхности железных, марганцевых и алюминиевых гидроокислов, вступать в реакции ионного обмена с глинистыми минералами и взаимодействовать с гумусовыми соединениями на поверхности взвешенных частиц [3]. Поровые воды обогащены высокомолекулярными комплексами меди, отчего вторичное загрязнение водоёма её соединениями протекает в меньшей степени. Градиент

концентрации металла между поровыми и поверхностными пресными водами также сравнительно невелик. Наиболее часто встречается форма меди (до 98%) в виде комплексы с органическим веществом. Дня никеля эта степень ниже, она колеблется в пределах от 40 до 80% от валового содержания элемента [4]. Благодаря высокому сродству к высокомолекулярных комплексам, медь поэтому относят к слабоподвижным элементам, никель - к среднеподвижным, а железо и марганец – к высокоподвижным [24].

pH раствора, при котором происходит гидролиз $[Fe(OH)_2]^+$ с переходом в $[Fe(OH)_3]^0$, невелико, и уже в сильнокислой среде формы нахождения железа широко коррелируют со значением водородного показателя. Также существуют экспериментальные данные, показывающие прямо пропорциональную зависимость между содержанием железа в воде и её карбонатной жесткостью. От 50 до 100% от всего содержания железа в донных отложениях - это комплексы с фульвокислотами.. Содержание железа в поровых водах донных отложений находится в интервале от 7 до 14 % [4], [11].

В природных водных системах существуют как свободные ионы свинца, так и его многочисленные комплексы. Согласно литературным данным [22], [33], в слабощелочной среде свинец существует в основном в виде карбонатных комплексов $[Pb(CO_3)]^0$ и $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$, где ввиду наличия естественных комлексообразователей-адсорберов большая часть Pb(II) (до 90%) залегает в составе твёрдых взвесей. Наличие фульвокислот усиляет подобные процессы в кислой среде и их отсутствие в щелочной и слабощелочной такие превращения подавляет.

1.3. Химический анализ. Метод ВПЭ

Химический анализ многих твёрдых образцов предполагает наличие пробоподготовки, предшествующей непосредственным измерениям. Донные отложения – не исключение. Важно понимать при этом, что пробоподготовка во многом определяет результаты дальнейшего анализа в силу применения

специфических растворов или веществ для «вскрытия» анализируемых компонентов и их экстрагирования. Различают одностадийную экстракциию с извлечением валовых форм для количественной оценки общего содержания анализируемого компонента в образце, в том числе в составе малоподвижных агломераций; и фракционирование или поэтапное извлечение. Второй процесс более избирателен [35]. Он состоит в непрерывном применении различных экстракторов к одному образцу. Анализ экологического состояния естественной системы лучше всего проводить методами постадийного фракционирования, так как они в состоянии характеризовать уровень мобильности загрязняющих веществ в системе. Очевидно, что к наиболее опасным формам нахождения токсичных элементов в среде относят подвижные и/или водорастворимые, из-за чего больший практический интерес имеет именно их извлечение из образцов. Полученные численные результаты анализа в таком случае будут индикатором факта загрязнения и позволят сделать заключения о безопасности объекта или рисках для его живых организмов. При этом результаты определения валовых содержаний через одностадийное вскрытие не позволяют делать обоснованных заключений о предполагаемой подвижности токсинов и угрозе их перехода в живые организмы.

В настоящий момент завоёвывают всё большее внимание связанных наук методы выборочного последовательного фракционирования (ВПЭ), в которых выщелачивают различные по своей биодоступности формы накопления элементов [35]. Такие методы применяют специфические растворители для выщелачивания связывающей фазы и извлечения из твёрдой фазы осаждённых почвой ассоциаций ионов тяжелых металлов, подходящие для анализа стандартными методами. В основном применяют такие растворители как: концентрированные инертные электролиты как аналог нейтральной водной среды, слабые кислоты, восстановители, комплексонаты, окислители, сильные кислоты. П. Федотову [35] предложил следующую классификацию извлекаемых форм на основании применяемых экстрагентов.

Таблица 7. Выделяемые фракции и соответствующие выщелачивающие реагенты, используемые для извлечения форм тяжелых металлов [34], [35]

Фракция	Экстрагируемые компоненты (возможные формы связывания)	Физико-химическая подвижность	Биологическая доступность
Водорастворимая	Свободные ионы	Подвижная	Легкодоступная
Обменная	Обменные ионы (металлы, удерживаемые слабыми электростатическими взаимодействиями)	Подвижная	Легкодоступная
Кислоторастворимая	Карбонаты (для некарбонатных почв – другие специфически сорбированные формы металлов)	Легко мобилизуемая	Легкодоступная
Легко восстанавливаемая	Оксиды марганца	Умеренно мобилизуемая	Среднедоступная
Легко окисляемая	Соли гуминовых и фульвокислот и другие «органические» комплексы	Умеренно мобилизуемая	Среднедоступная
Умеренно восстанавливаемая	Аморфные оксиды железа и алюминия	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Умеренно и трудно восстанавливаемая	Устойчивые органические соединения и сульфиды	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Трудно восстанавливаемая	Кристаллические оксиды железа и алюминия	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Остаточная	Металлы, включенные в кристаллическую решетку минералов	Неподвижная	Недоступная

В экологических исследованиях наибольшее значение имеют водорастворимые, обменные, кислоторастворимые формы. Для миграции среднедоступных фракций (легковосстанавливаемой и легкоокисляемой) в более доступные требуется изменение условий среды (pH, Eh). Труднодоступные и недоступные фракции подвержены миграции в незначительной степени.

1.3.1. Обменная фракция

Обменная фракцию формируют катионы металлов, частично сорбированные на глинистые, органические и аморфные материалы. Их удерживание обусловлено слабыми электростатическими взаимодействиями, и в результате ионного обмена возможно замещение конкурирующими ионами сходной природы [14]. Понижение кислотности среды с изменением её ионного состава способно привести к выщелачиванию таких форм. Для извлечения этой фракции применимы ион-замещающие реагенты, подходящие по радиусу, среди которых неорганические соли: $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CH_3CO_2NH_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$. Также требуется, чтобы экстрагент был инертен по отношению к компонентам пробы и к образованию комплексных соединений или осадков. Наиболее часто применяют хлорид магния и ацетат аммония (0,05-1 М, хотя в естественных условиях такие высокие концентрации встречаются редко [7]). Исходя из селективности и вытеснительной способности при этом более предпочтительно использовать соли кальция, особенно нитрат кальция, участвующий преимущественно в процессах ионного обмена.

1.3.2. Водорастворимая фракция.

Водорастворимая фракция наиболее подвижна, в неё входят несвязанные ионы металлов или их растворимые комплексы с органическим веществом [35]. Причём использование деионизированной либо дистиллированной воды для извлечения этой фракции считают неприменимым ввиду отсутствия у очищенной воды буферной ёмкости, что делает такой экстрагент несопоставимым с реальными условиями в почвах. Для извлечения водорастворимой фракции применяют растворы солей, извлекая водорастворимую форму вместе с обменной.

1.3.3. Кислоторастворимая фракция.

Кислоторастворимы металлы в форме карбонатов, зачастую входящих в структуру почв гидроксидов железа и марганца, сорбированных на поверхности глинистых минералов либо на поверхности органического вещества. Слабосвязанные катионы также извлекаются растворителями этой фракции по причине резкого изменения кислотности среды [35]. Наиболее применимы среди них буферные растворы с pH в районе 5 (в большинстве случаев используют 0,1-1М растворы уксусной кислоты или ацетатного буфера, ацетатно-аммонийной системы).

1.3.4. Легко восстанавливаемая фракция.

Как основной центр связывания тяжелых металлов в почвах, илах и донных отложениях, молекулы оксигидроксидов марганца и железа легко растворимы при введении в систему восстановителей (например гидрохлорида гидроксиламина) [3]. Но отношению к экстрагентам выделяют три разновидности:

- наиболее подвижная собственно легко восстанавливаемая фракция из ионов металлов, сорбированных на оксидах марганца;
- умеренно восстанавливаемая, составленная сорбированными на аморфных почвообразующих оксидах ионами металлов;
- трудно восстанавливаемая, ионы металлов которой сорбированны на самих кристаллических оксидах материнской породы.

Самый распространённый экстрагент для этой группы форм - 0,1 М раствор гидрохлорида гидроксиламина, подкисление которого чревато солюбилизацией породообразующих оксидов и разрушением органически-связанных форм. Существует альтернативный подход с применением смеси 1 М хлорида гидроксиламина с 25% уксусной кислотой, предложенный Честером и Хьюсом в 1967 г. , не получивший большого распространения[35].

1.3.5. Легко окисляемая фракция.

Гуминовые кислоты и её соли, смолы, карбогидраты, протеины, пептиды, аминокислоты, жиры и другие преимущественно органические вещества [29] составляют макромолекулярные органические комплексы металлов, находящихся в донных отложениях, способные восстанавливаться. Данная фракция наиболее обогащена тяжелыми металлами ввиду их высокого сродства к органическим комплексам [18]. Селективный по отношению к гуматам и фульватам и неокисляющий их 0,1 М (pH=10,0) раствор пирофосфата калия или натрия применяется здесь наиболее часто. Для солюбилизации оксидов марганца известны методики с использованием смеси 0,1 М растворов пирофосфата и гидроксида калия (pH 11-12). Встречаются работы с применением трилона Б или самой этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

1.3.6. Остаточная фракция.

Остаточную фракцию составляют металлы, связанные с кристаллическими решетками силикатной основы почвы наиболее прочно, их извлечение возможно лишь сильными кислотами при высоких температурах [35].

Остальная часть работы изъята автором